Beiträge

zur

Kenntnis des p-Amidodimethylanilins

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrichs-Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Wilhelm Minor
aus Biebrich a. Rh.

Erlangen.
1887

Druck von Dietzel und Schwenck in Mainz.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Das p-Amidodimethylanilin wurde zuerst von Schraube[1]) als Reduktionsprodukt des salzsauren Nitrosodimethylanilins durch Vermittlung des Zinndoppelsalzes erhalten. Durch Reduktion des Nitrodimethylanilins wurde dieselbe Verbindung von Weber[2]) dargestellt, der auch auf die charakteristischen Farbenreaktionen aufmerksam machte, welche die Base zeigt, wenn man ihre Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt.*) Merz und Weith[3]) gelangten ebenfalls durch Reduktion des Nitrosodimethylanilins mit Zinn und Salzsäure zu dem Zinndoppelsalz des p-Amidodimethylanilins, für das sie die Formel

$$C_6H_4 NH_2 N(CH_3)_2 . 2HCl\ 2SnCl_2$$

aufstellten.

Durch Zersetzen des Chlorhydrates mit Alkali und Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether wurde die Base als Oel abgeschieden, deren Konstitution sie durch ihre Ueberführung in Diamidobenzol aufklärten.

Genauere Mitteilungen über die Darstellung und Eigenschaften des p-Amidodimethylanilins gibt zuerst C. Wurster[4]), der gleichfalls durch Behandeln der Nitrosoverbindung mit Zinn und Salzsäure das Doppel-

1) Ber. 8,6 9

2) Ber. 8,714

3) Ber. 10,763

4) Ber. 12,523

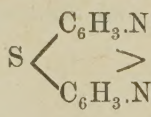
*) Es genügt schon der Sauerstoff der Luft, um sich von der leichten Oxidationsfähigkeit des Körpers zu überzeugen.

salz der Base gewann. Durch Zersetzen der Doppelverbindung mit überschüssiger Natronlauge und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Benzol gelang es ihm, das p Amidodimethylanilin zu isolieren.

R. Möhlau [1]), der die Beobachtung machte, dass das salzsaure Nitrosodimethylanilin, wie es bekanntlich den meisten Nitrosokörpern eigen ist, durch Behandeln mit concentrierter Salzsäure reduciert wird, erhielt durch Erhitzen der Nitrosoverbindung mit concentrierter Salzsäure auf 100° neben Dichlorparaphenylendiamin und Dichlordimethylparaphenylendiamin ebenfalls das p-Amidodimethylanilin.

Die Untersuchung des p-Amidodimethylanilins ist nun von verschiedener Seite in Angriff genommen worden und will ich im Folgenden eine kurze Uebersicht über die bis jetzt dargestellten Derivate der Base geben, von denen verschiedene in technischer Beziehung eine grosse Bedeutung erlangt haben.

Seine Hauptanwendung findet das p-Amidodimethylanilin in der chemischen Grossindustrie in der Fabrikation eines der schönsten und besten blauen Farbstoffe, des Methylenblaus. Der von der badischen Anilin- und Sodafabrik patentierte Farbstoff wurde durch Oxydation der mit Schwefelwasserstoff gesättigten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mittelst Eisenchlorid erhalten. Die Konstitution des Methylenblaus wurde durch die Untersuchungen Bernthsens aufgeklärt; es ist nach denselben als ein Tetramethyldiamidothiodiphenylamin von der Formel



zu betrachten.

In Folge der leichten Ueberführung der Base in

1) Ber. 19,2010

Methylenblau hat später E. Fischer[1]) dieselbe als ein sehr empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff empfohlen, womit sich die geringsten Spuren dieses Gases mit Sicherheit nachweisen lassen.

Einen andern, der Klasse der Indophenole angehörenden blauen Farbstoff, der ebenfalls in der Farbenindustrie eine gewisse Bedeutung erlangt hatte, fand A. Pabst[2]), indem er eine alkalische Mischung der Base mit α-Naphtol mittelst Kaliumbichromat der Oxydation unterwarf Nach genaueren Untersuchungen kommt demselben die Formel

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ O \end{cases}$$

zu, worauf ich im Folgenden noch einmal zurück kommen werde Dasselbe Indophenolblau wurde auch durch Einwirkung von α-Bibromnaphtol auf p-Amidodimethylanilin erhalten. [3]).

W. Michler[4]), macht uns einige Mitteilungen über einen von ihm aus p-Amidodimethylanilin dargestellten roten Farbstoff, der zu dem Saffranin in sehr naher Beziehnng steht Man erhält denselben, indem man zwei Moleküle salzsaures Anilin in kochender, wässriger Lösung mit einem Molekül der Base oxydiert

In einer Abhandlung über Azoverbindungen teilen uns W. Städel und H. Bauer[5]) mit, dass, wenn man ein molekulares Gemisch von p-Amidodimethylanilin und m-Phenylendiamin mit geeigneten Oxydationsmitteln behandelt, ein schöner blauer Farbstoff entsteht, der in die Klasse der Indamine zu rechnen ist und das niedere Homologe des von A. Witt erhaltenen Toluylenblaus bildet.

---

1) Ber. 16,2255
2) Ber. 15,1910
3) Möhlau Ber. 16,1845
4) Ber. 13,2018
5) Ber. 1886,887.

Die übrigen mit dem p-Amidodimethylanilin angestellten Versuche haben ergeben, dass dasselbe den Anilin-derivaten ganz analoge Verbindungen einzugehen befähigt ist, deren uns jedoch nur wenige bis jetzt bekannt geworden sind.

Eine Monoacetylverbindung der Base

$$C_6H_4\ N(CH_3)_2.\ NH.C_2H_3O$$

erhielt C. Wurster [1]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrit.

Ueber die Oxaminsäure, sowie das Oxamid der Base berichtet uns R. Sendtner [2]). Derselbe stellte zunächst durch Einwirkung von Oxalsäureäthyläther auf p-Amidodimethylanilin den Aether der Oxaminsäure

$$COO.C_2H_5—CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)$$

dar, den er durch Verseifen in die freie Oxaminsäure

$$COOH - CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$$

überführte. Bei Anwendung gleicher Moleküle Oxaläther und Base und durch längeres Erhitzen der Mischung gelangte er zu dem Oxamid.

$$\begin{array}{l} CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ | \\ CO.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{array}$$

Von Harnstoffderivaten des Diamins sind uns sowohl eine Mono- und Diharnstoffverbindung, als auch ein Disulfoharnstoff bekannt Den Diharnstoff

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ H.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases}$$

stellte F. Binder [3]) dar, indem er ein Molekül Harnstoff auf vier Moleküle p-Amidodimethylanilin einwirken liess, während er durch Einwirkung der theoretischen

1) Ber. 12,528
2) Ber. 12,530
3) Ber. 12,535

Menge von cyansaurem Kali auf die Base zu dem Monoderivat

$$CO\begin{cases} NH\,C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

gelangte.

Ueber eine andere Darstellungsweise des Biderivates berichten uns W. Michler und A. Zimmermann[1]). Sie erhielten den Diharnstoff durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf das p-Amidodimethylanilin, dessen Identität mit dem von Binder erhaltenen sie durch die Analyse und die übrigen Eigenschaften nachwiesen.

Den Disulfoharnstoff endlich von der Formel

$$CS\begin{cases} NH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ NH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases}$$

gewann A. Bauer[2]) durch Behandeln der alkolischen Lösung der Base mit Schwefelkohlenstoff; durch Erhitzen mit Eisessig liess er sich in die Acetylverbindung überführen.

Durch Einwirkung einer 10% Lösung von Brom in Eisessig auf eine 5 – 10% Lösung der Base in Eisessig erhielten C. Wurster und R. Sendtner[3]) zunächst eine dunkelrote Lösung, aus der sich alsbald ein grüner Niederschlag ausschied, den sie aus heissem Alkohol umkrystallisierten.

Nach dem Resultat der Analyse bezeichneten sie den Körper als ein Monobromsubstitutionsprodukt der Base von der Formel $C_8H_{12}N_2Br$. An derselben Stelle werden uns Mitteilungen gemacht über weitere Versuche mit dem Oxalsäureäther des p-Amidodimethylanilins. Durch Behandeln der salzsauren Lösung des Aethers mit Natriumnitrit gelang es ihnen, ein Nitroprodukt von der Formel $C_{12}H_{15}N_8O_3$ zu erhalten.

1) Ber. 14,2178
2) Ber. 12,533
3) Ber. 12,1803

Durch Reduktion dieser Verbindung mit Zinn und Salzsäure gelangten sie unter Abspaltung der Oxalgruppe zu einem bei 42—44° schmelzenden und bei 298° siedenden Körper, den sie durch Behandeln mit Essigsäureanhydrit in das Acetylderivat des Reduktionsproduktes überführten und seine Zusammensetzung durch die Formel

$$C_6H_3 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ NH_2 \\ NH.C_2H_2O \end{cases} + H_2O$$

ausdrückten. Sie konnten demnach die erhaltene Verbindung mit Sicherheit als ein Triamidobenzolderivat bezeichnen.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf p-Amidodimethylanilin, worüber uns C. Wurster [1]) berichtet konnte kein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten werden. Derselbe gelangte durch Erhitzen der Base mit Natronlauge und Jodmethyl zu einem Körper, der durch Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt stets erheblich verändert und den er durch die Analyse als ein Gemenge des Jodmethylates des tri- und tetramethylierten p-Phenylendiamins bezeichnete.

Mit Aldehyden geht die Base ebenfalls gut charakterisiertse, den Aldehydderivaten des Anilins ganz analoge Verbindungen ein, worüber uns G. Nuth [2]) und A. J. Naar[3]) nähere Mitteilungen machen. So erhielt Nuth durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf p-Amidodimethylanilin die Verbindung

$$C_6H_4(OH)CH=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

durch Behandeln der Base mit Monochlorzimmtaldehyd gelangte Naar zu dem Körper

$$C_6H_4-NH=NCl-NH=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

Im Folgenden habe ich nun das Resultat meiner Versuche zur Darstellung weiterer Derivate des p-Amidodimethylanilins niedergelegt, eine Arbeit, die ich

1) Ber. 12,526

2) Ber. 18,573

1) Inaug. Diss. Marburg.

auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Th. Zincke unternommen habe. Wir hatten anfangs im Auge, die Base mit Hülfe ihrer Diazoverbindung in Azo- bezw. Amidoazokörper überzuführen und in Phenole zu verwandeln, in der Hoffnung, auf diesem Wege zu technisch wichtigen und theoretisch interessanten Verbindungen zu gelangen. Zunächst habe ich die Diazoverbindung in ihrer Reaktionsfähigkeit untersucht. Schon bei der Darstellung derselben wurde die Erfahrung gemacht, dass sich nur das schwefelsaure Salz isolieren lässt, während die übrigen Salze wegen ihrer leichten Löslichkeit in festem Zustande nicht zu erhalten sind. Auch gelang es nicht, die Base in eine Diazoamidoverbindung überzuführen, weder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung, noch durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Amylnitrit, noch auch durch Vereinigung des Diazokörpers mit Anilin. Auch die Versuche, die diazodierte Base mit α und β-Naphtol zu Azokörpern zu kombinieren, sowie durch Vermittlung der Diazoverbindung zu dem Phenol

$$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$$

zu gelangen, gaben ebenfalls nicht das gewünschte Resultat. Auch war es nicht möglich, auf direktem Wege ein Sulfoderivat zu erhalten, welches, wenn leicht zugänglich, ähnlich wie die Sulfanilsäure für Farbstoffbildung Bedeutung gewinnen konnte.

Da alle diese Versuche kein Resultat ergeben hatten, Erfahrungen, welche auch zum Teil in der chemischen Grossindustrie gemacht worden waren, so musste auf ein Weiterarbeiten in dieser Richtung verzichtet und die Untersuchung des p-Amidodimethylanilins in anderer Weise weiter geführt werden, und wurde jetzt die Base bezüglich einiger wichtiger Reaktionen mit dem Anilin verglichen. Es stellte sich heraus, dass ihr Verhalten im Grossen und Ganzen dem des Anilins gleich ist, dass das Vorhandensein von

$N(CH_3)_2$ die Funktion der NH_2-Gruppe nicht beeinträchtigt.

Wie Anilin, so konnte auch das p-Amidodimethylanilin durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung übergeführt werden, welche durch Behandeln mit Alkalisulfiten diazosulfonsaure Salze lieferte, aus denen jedoch die hydrazinsulfonsauren Salze und das Hydrazin nicht erhalten werden konnten.

Das p-Amidodimethylanilin ist ferner befähigt, Säureradikale aufzunehmen und gab mit Benzoësäure, Bernsteinsäure und Phtalsäure gut charakterisierte Verbindungen, die, mit concentrierter Salpetersäure behandelt, alle leicht in Nitroprodukte übergingen. Es traten hierbei stets je drei Nitrogruppen ein und zwar alle im Molekül des p-Amidodimethylanilins. Doch ist die Verseifung dieser Nitrokörper nur äusserst schwierig zu bewerkstelligen, und das Trinitroderivat der Base schwer zugänglich.

Mit Chinonen tritt die Base ebenfalls leicht in Reaktion, und wurden den Anilidochinonen entsprechende Verbindungen erhalten.

Mit β-Naphtochinon wurde eine in Alkali leicht ösliche Verbindung von der Formel

$$C_{10}H_5\begin{cases} O\alpha \\ OH\beta\text{-} \\ NH.C_6H_4.N(CH_3)_2\alpha, \end{cases}$$

mit α-Naphtochinon eine in Alkali unlösliche von der Zusammensetzzung

$$C_{10}H_5\begin{cases} O\alpha \\ N.C_6H_4.(NCH_3)_2 \\ O\alpha \end{cases}$$

erhalten, welche beide bei der Spaltung Oxynaphtochinon lieferten.

Bei der Einwirkung von Benzochinon wurde ein Dianilid von der Formel

$$C_6H_2O_2.[NH.C_6H_4.N(CH_3)_2]$$

erhalten.

Experimenteller Teil.

Darstellung des p-Amidodimethylanilins.

Nach der Vorschrift von C. Wurster[1]) stellte ich zuerst das p-Amidodimethylanilin dar, indem ich zunächst aus Dimethylanilin das Nitrosoderivat in bekannter Weise gewann. Später stellte mir die chemische Fabrik von Dr. Gans in Frankfurt a. M. das Nitrosoderivat zur Verfügung, und hatte zugleich Herr Dr. Ganz die Freundlichkeit, mir die von ihm angewandte Reduktionsmethode zu unterbreiten, die der Einfachheit und grössern Zeitersparnis halber der oben erwähnten vorzuziehen ist.

100 gr. der Nitrosoverbindung wurden in 3 Liter Wasser von 40° C. gelöst; die Flüssigkeit wurde sodann unter gutem Umrühren so lange mit Eisenstaub behandelt, bis dieselbe farblos, d. h. bis die Reduktion vollendet war. Nach beendigter Reaktion wurde sofort das Eisen mit Natronlauge gefällt, und zwar wurde so lange Alkali zugesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit nach dem Abfiltrieren auf Zusatz des Fällungsmittels keinen Niederschlag mehr hervorrief, und die Lösung deutlich alkalisch reagierte. Nach 24stündigem Stehen wurde sie abfiltriert, und das Filtrat mit Benzol ausgeschüttelt, worin die Base sehr leicht löslich ist. Nach dieser Methode wurden noch mehrere andere Portionen

1) Ber. 12,523

reduciert. Als der grösste Teil des Lösungsmittels auf dem Wasserbade abdestilliert war, wurde die Destillation über freiem Feuer ausgeführt, und es stieg, als alles Benzol und Wasser übergegangen war, das Thermometer plötzlich auf 255°, wobei die freie Base überdestillierte, welche beim Stehen rasch krystallinisch erstarrte. Der Luft ausgesetzt färbt sie sich sehr bald und muss in einem gut schliessenden Gefässe und bei Lichtabschluss aufbewahrt werden

Diazoderivate

Wie schon erwähnt, ist das schwefelsaure Salz am leichtesten in reinem Zustande zu erhalten. Es wurden zur Darstellung desselben 10 gr. der Base in einem Gemisch von 7 1/2 gr. concentrierter Schwefelsäure und 15 gr. Wasser gelöst In die gut gekühlte Lösung wurde unter Umrühren salpetrige Säure, vermittelst arseniger Säure dargestellt, eingeleitet. Nach beendigter Reaktion wurde die Flüssigkeit mit Alkohol und Aether versetzt, wobei sich die schwefelsaure Diazoverbindung in Form grüner Nadeln ausschied. Der Körper wurde umkrystallisiert, indem er in sehr wenig Wasser gelöst, die Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, und durch Schütteln mit Aether wieder ausgefällt wurde. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wurde zuerst mit sehr wenig absolutem Alkohol und dann mit überschüssigem Aether ausgewaschen Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende Resultate:

1) 0,199 gr. Substanz lieferten 27,8 cbcm Stickstoff bei 11° C und 744 mm Luftdruck.

2) 0,6728 gr. Substanz gaben 0,6612 $BaSO_4$,

ber. für die Formel $C_6H_4 \begin{cases} N=N\text{-}SO_4H \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$; gef:

1) 17.14 % N	1) 17,28 % N
2) 32,65 % SO_3	2) 32,76 % SO_3

In Wasser ist die Verbindung sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Alkali zur wässrigen Lösung wird ein gelbbrauner Niederschlag ausgefällt, der wohl das freie Diazoderivat repräsentiert, jedoch sofort eine Zersetzung erleidet, während das Sulfat sehr beständig ist; eine Probe desselben blieb nach wochenlangem Stehen vollständig unverändert.

Zur Darstellung des Diazochlorids bediente ich mich derselben Methode, die ich zur Gewinnung des Sulfates in Anwendung gebracht hatte. Ausserdem wurde der Versuch gemacht, dasselbe durch Einwirkung einer Natriumnitritlösung zu erhalten. In beiden Fällen jedoch wurde die Verbindung als braunes Oel am Boden des Gefässes abgeschieden, und es gelang nicht, dieselbe in festem Zustande zu erhalten

Ferner wurde versucht, das Diazoderivat auf *α*- und *β*-Naphtol einwirken zu lassen. Beim Zusammenbringen der Lösung des Diazosalzes mit der alkalischen Lösung von *β*-Naphtol wurde eine dunkelrote Mischung erhalten, aus der durch Neutralisation mittelst Salzsäure das Reaktionsprodukt ausgefällt wurde. Es gelang aber nicht, dasselbe in krystallinischem Zustande zu erhalten, da bei allen Krystallisationsversuchen der Körper eine Verharzung erlitt. Auch bei Einwirkung von *α*-Naphtol gelangte ich zu keinem Resultate.

Einwirkung von Natriumsulfit auf die Diazoverbindung.

Zu einer Lösung von 10 gr. p-Amidodimethylanilin in einer Mischung von 20 gr. concentrierter Salzsäure und 25 gr. Wasser wurde die theoretische Menge von Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, zugegeben. Die entstandene Diazoverbindung wurde sodann bei guter Kühlung mit einer neutralen Lösung von schwefligsaurem Natron in einigem Ueberschuss versetzt. Das

als gelber Niederschlag ausgeschiedene diazosulfonsaure Natron wurde auf dem Filter gesammelt und aus warmem Wasser umkrystallisiert.

Da jedoch auf diese Weise der Körper nicht in vollständig reinem, zur Analyse brauchbaren Zustande erhalten werden konnte, so wurde als Ausgangsprodukt die reine schwefelsaure Diazoverbindung in Anwendung gebracht.

10 gr. derselben wurden in wenig kaltem Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit einer neutralen Lösung von Natriumsulfit versetzt. Der ausgeschiedene gelbe krystallinische Niederschlag wurde aus warmem Wasser umkrystalliert, woraus man ihn in schönen gold-gelben Nadeln erhält.

Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,1106 gr. Substanz gaben 15,8 cbcm. N bei 8 ° und 743 mm Luftdruck.

2) 0,4245 gr. Substanz gaben 0,384 gr. Ba SO_4.

3) 0,3552 gr. Substanz gaben 0,169 gr. Na_2 SO_4

ber. für die Formel $C_6H_4 \begin{cases} N=N\text{-}SO_3Na \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$ gef.

1) 16,73 % N 16,85 % N

2) 12,35 % S 12,61 % S

3) 9,15 % Na 8,91 % Na

Das diazosulfonsaure Natron ist in Wasser ziemlich leicht löslich. In Alkohol löst es sich ebenfalls sehr leicht auf und wird auf Zusatz von Aether wieder krystallinisch ausgeschieden.

Silbersalz. 5 gr. des diazosulfonsauren Natrons wurden in wenig salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit einem geringen Ueberschuss einer Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich sofort das Silbersalz als schönes purpurrotes Pulver aus, das auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen wurde. Da sich kein Lösungsmittel für das Silbersalz fand, so wurde es

zur weiteren Reinigung mit Alkohol aufgekocht, filtriert und mit Alkohol ausgewaschen. Das Resultat einer Silberbestimmung war folgendes:

0,255 gr. Substanz lieferten, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt,

0,1168 gr. Ag Cl

ber. 32,14 % Ag; gef. 31,63 % Ag

Das Silbersalz ist in Wasser, sowie in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter ziemlich starker Explosion. Versuche durch längeres Erhitzen mit Jodmethyl und Alkohol das Silbersalz in den Aether $C_6H_4N=N\text{-}N.(CH_3)_2$ SO_3 CH_3 zu verwandeln, führten zu keinem Resultat, die Verbindung blieb unverändert.

Die Ueberführung des diazosulfonsauren Natrons in hydrazinsulfonsaures Salz und Hydrazin gelang nicht.

Zunächst wurde die neutrale wässrige Lösung desselben vorsichtig erwärmt und nach dem Ansäuern mit Essigsäure so lange unter Zusatz mit Zinkstaub gekocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden war. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt, jedoch konnte das gewünschte Hydrazin auf diese Weise nicht erhalten werden. Auch durch Behandeln der reducierten Flüssigkeit mit Aether gelang es nicht, das Hydrazin zu gewinnen.

Es wurde ferner versucht, die Reduktion mit Eisenstaub und Essigsäure, mit Zinn und Salzsäure, sowie mit Zinnchlorür herbeizuführen, doch konnte nur sehr schwer das hydrazinsulfonsaure Salz erhalten werden.

Eine ganz geringe Menge des Reduktionsproduktes wurde gewonnen, indem die Reduktion mit Zinnchlorür ausgeführt und die Lösung mit Aether behandelt wurde. Der Rückstand, der durch Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb und aus Alkohol umkrystallisiert

wurde, schien das hydrazinsulfonsaure Salz zu enthalten, das die charakteristische Reaktion der Hydrazine zeigte, indem es Fehl'ng'sche Lösung beim Erwärmen reducierte.

Um das Reduktionsproduct in grösserer Menge darzustellen, wurden noch mehrere Versuche mit Zinnchlorür angestellt; bei keinem dieser Versuche konnte jedoch auch nur eine unbedeutende Menge des Hydrazins erhalten werden, weshalb von allen weiteren Untersuchungen abgesehen werden musste.

Einwirkung von Chinonen auf p-Amidodimethylanilin.

Im Anschluss an die von verschiedener Seite untersuchten Verbindungen, welche durch Wechselwirkung von Chinonen und Amidokörpern entstehen, habe ich nun auch verschiedene Chinone auf p-Amidodimethylanilin einwirken lassen und gefunden, dass dasselbe sowohl mit Benzochinon als auch mit den beiden isomeren Naphtochinonen sehr leicht in Reaktion tritt, während Phenantrenchinon, sowie Benzil und Benzoïn auf die Base nicht reagierten

A. W. Hofmann [1]), der zuerst die Einwirkung von Chinonen auf Amine studierte, erhielt durch Behandeln von Anilin mit Benzochinon ein Dianilid, dem er die Formel $C_6H_2(NH.C_6H_5)_2O_2$ beilegte; die Richtigkeit dieser Formel ist durch viele spätere Arbeiten bewiesen worden

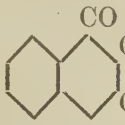
Zincke und v. Hagen haben diese Verbindung eingehend untersucht und ausserdem noch ein Trianilid des Benzochinons von der Formel

$$C_6H_2\begin{cases} N.\ C_6\ H_5 \\ O \\ (NH.C_6H_5)_2 \end{cases}$$

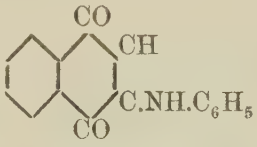
dargestellt.

1) Jahresbericht 1863, p 415, 422.

Sehr eingehend sind auch von Zincke und seinen Schülern, sowie von Liebermann und anderen die Verbindungen, welche durch Wechselwirkung von Anilin und den beiden Naphtochinonen entstehen, untersucht worden. Das aus β-Naphtochinon und Anilin erhaltene Monoanilid entspricht der Formel



, die isomere α-Naphtochinonverbindung der Zusammensetzung



während einem Dianilid, welches aus beiden Chinonen erhalten werden kann, die Formel

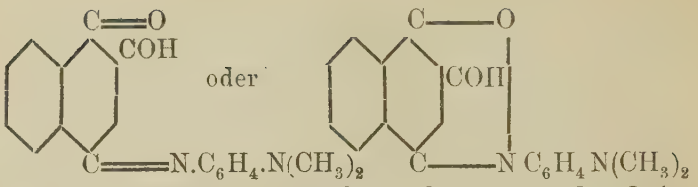
$$C_{10}H_5 \begin{cases} O\alpha \\ NH.C_6H_5\beta \\ N.C_6H_5\alpha \end{cases}$$ zukommt.

Wie Anilin, so tritt auch das p-Amidodimethylanilin in obige Chinone an Stelle von Wasserstoff mit seinem Rest $NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ im Benzochinon zweimal, in den Naphtochinonen je einmal ein; eine dem erwähnten Trianilid des Benzochinons bezw. dem Dianilid der Naphtochinone entsprechende Verbindung konnte nicht erhalten werden.

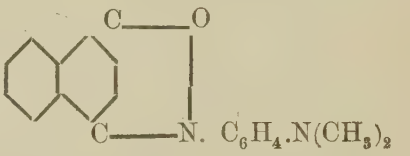
---

1. Einwirkung von β-Naphtochinon.

Die Einwirkung von β- Naphtochinon auf p-Amidodimethylanilin geht ebenso leicht von Statten, wie bei dem Anilin, und wurdee in Körper erhalten, der zu den Indophenolen in sehr naher Beziehung steht. Da demselben die Konstitutionsformel

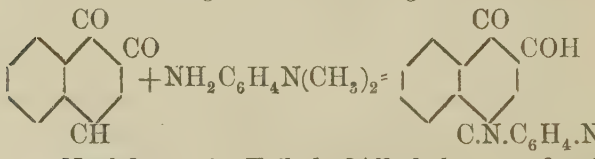


zukommt, so erscheint es als ein Oxyderivat des Indophenolblaus, welches wie schon erwähnt, nach der Formel



zusammengesetzt ist; es sind die Beziehungen zu dem Indophenol indessen nicht weiter verfolgt worden.

15 gr. des Chinons wurden in Alkohol gelöst, von dem Ungelösten abfiltriert und mit 18 gr. der Base, in wenig Alkohol gelöst, versetzt. Es schied sich sofort das Chinonderivat als blauer körniger Niederschlag aus, der im Sinne folgender Gleichung entstanden war:



Nachdem ein Teil des Alkohols von der Mutterlauge des blauen Körpers abdestilliert war, schied sich aus der Lösung noch eine grössere Menge der Verbindung aus. Das Filtrat hiervon wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, und aus dieser Lösung der Rest des blauen Körpers durch Neutralisation mittelst Ammoniak ausgefällt. Die Gesammtmenge der Verbindung wurde gereinigt, indem sie in verdünntem Alkali gelöst, die Lösung filtriert und durch Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit mittelst Salzsäure der Körper wieder ausgeschieden wurde. Derselbe zeigte, nachdem er auf dem Filter mit Wasser gut ausgewaschen und über Kali getrocknet war, den Schmelzpunkt 221°. Die

Analyse der nach angegebener Weise mehrmals gereinigten Verbindung ergab folgende Zahlen:

1) 0,1285 gr. Substanz gaben 0,0606 gr. Wasser und 0,3484 gr. Kohlensäure.

2) 0,25 gr. Substanz gaben 0,1152 gr. Wasser und 0,6412 gr. Kohlensäure.

3) 0,1044 gr. Substanz gaben 8,5 cbcm Stickstoff bei 10,5 ° C und 744 mm Luftdruck.

	ber. für die Formel $C_{18}H_{16}N_2O_2$:	gef: I.	II.	III.
C	73,97 %	73,96 %	73,64 %	—
H	5,47 %	5,09 %	5,31 %	—
N	9,55 %	—	—	9,52 %

In Wasser ist die Verbindung vollständig unlöslich. In Eisessig, schwieriger in Alkohol löst sich der Körper mit blauer Farbe auf und wird auf Zusatz von Wasser zu seinen Lösungen wieder ausgeschieden. Mit Säuren bildet die Verbindung eine rotgefärbte Lösung und kann durch Neutralisation mittelst Alkali oder Ammoniak wieder unverändert ausgefällt werden. Eine vollständig quantitative Ausbeute der blauen Verbindung wurde erhalten, indem die frisch reduzierte warme wässrige Lösung von reinem Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit der der theoretischen Menge β-Naphtochinon versetzt wurde. Durch Einwirkung einer Natriumnitritlösung auf die in Eisessig gelöste blaue Verbindung wurde, ganz anolog wie bei der Anilin und Toluidinverbindung, ein krystallinischer Körper erhalten, auf dessen nähere Untersuchung jedoch nicht eingegangen wurde.

Aether des Chinonderivates $C_{20}H_{20}N_2H_2$

Der Aethyläther der Chinonverbindung wurde aus dem Natriumsalz derselben, dargestellt. Dasselbe wurde mit Bromäthyl und Alkohol einige Stun-

den lang in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt. Nachdem durch Erwärmen das Filtrat von dem überschüssigen Bromäthyl befreit war, wurde der Aether mit Wasser ausgefällt. Aus der alkoholischen, mit Thierkohle am Rückflusskühler gekochten Lösung des so erhaltenen Niederschlages schied sich der Aether nach dem Abdestillieren des überschüssigen Lösungsmittels in Form kleiner blauer Nadeln aus.

Das Resultat der Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung war folgendes:

0,2347 gr. Substanz lieferten 0,136 gr Wasser und 0,6452 gr. Kohlensäure

ber. für die Formel C_{20} H_{20} N_2 O_2 gef.

75 % C und 6,25 % H 74,54 % C und 6,43 % H.

Jn Wasser ist der Aether unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Benzol. Er schmilzt konstant bei 86°.

Von Salzsäure wird das β-Naphtochinonderivat verhältnismässig leicht zersetzt; schon nach kurzem Erhitzen tritt Spaltung ein.

Ein Teil der blauen Verbindung wurde in mehreren kleinen Portionen so lange mit koncentrierter Salzsäure in Proberöhren gekocht, bis eine Ausscheidung Statt fand, und eine Probe der Flüssigkeit, mit Ammoniak versetzt, keinen Niederschlag des blauen Körpers mehr hervorrief. Das so erhaltene grüne krystallinische Spaltungsprodukt wurde nach dem Erkalten abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

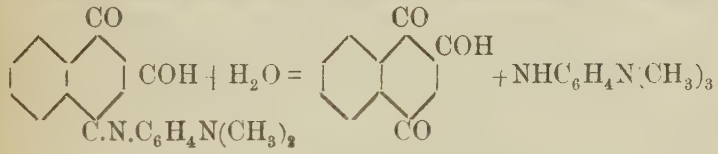
Der Körper wurde zunächst durch Auflösen in verdünntem Alkali und Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt. Hierauf wurde derselbe durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in schönen, etwas grünlich gefärbten Nadeln erhalten.

Die Verbindung schmilzt unter Zusetzung bei 190°. Mit Anilin lieferte sie die aus Oxynaphtochinon und

Anilin in essigsaurer Lösung erhaltene rote Verbindung, welche bei 191 ° schmilzt und in verdünntem Alkali unlöslich ist.

Aus dem Schmelzpunkt, sowie aus der Bildung der Anilinverbindung ist ersichtlich, dass das β-Naphtochinonderivat beim Behandeln mit Salzsäure in Oxynaphtochinon gespalten wird, eine Reaktion, die bei dem von Zincke erhaltenen β-Naphtochinonanilid in ganz analoger Weise auftritt.

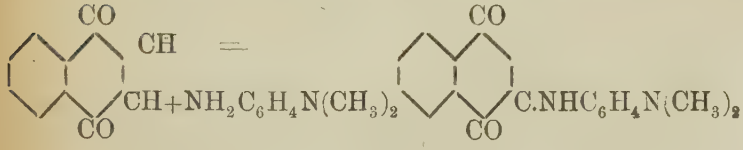
Die Reaktion, welche bei der Spaltung der blauen Verbindung mit koncentrierter Salzsäure vor sich geht, kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden.



2. Einwirkung von α-Naphtochinon.

Das isomere α-Naphtochinonderivat wurde in ganz anologer Weise erhalten, wie die β-Naphtochinon verbindung.

Beim Mischen des p-Amidodimethylanilins mit α-Naphtochinon in alkoholischer Lösung schied sich sofort die neue Verbindung in Gestalt eines violetten Krystallbreis aus, und kann die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufend gedacht werden:



Aus der mit verdünnter Salzsäure behandelten Mutterlauge wurde die übrige Menge der violetten Verbindung durch Neutralisation mittelst Alkali abgeschieden.

Die Gesammtmenge des bei 110° getrockneten Körpers wurde durch Kochen mit Benzol am Rückflusskühler unter Zusatz von Thierkohle in Lösung gebracht und filtriert. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Benzols wurde die Verbindung mit Benzin in schönen violetten Nadeln ausgefällt.

Da jedoch die so gereinigte Verbindung keinen konstanten Schmelzpunkt zeigte, so wurde sie einer nochmaligen Krystallisation aus siedendem Alkohol unterworfen.

Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper schmilzt konstant bei 196°.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

1) 0,1182 gr. Substanz lieferten 0,0584 gr. Wasser und 0,3234 gr. Kohlensäure.

2) 0,1755 gr. Substanz lieferten 0,0899 gr. Wasser und 0,4788 gr. Kohlensäure.

3) 0,1367 gr. Substanz lieferten 11,6 cbcm Stickstoff bei 20° C und 741 mm Luftdruck.

ber. für die Formel $C_{18}H_{16}N_2O_2$	gef.		
	I.	II.	III.
C 73,97 %	74,61 %	74,41 %	—
H 5,47 %	5,45 %	5,61 %	—
N 9,55 %	—	—	9,59 %

In Alkohol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich; leichter wird sie von Benzol in Lösung gebracht. In Wasser, sowie in verdünntem Alkali ist sie vollständig unlöslich Durch Kochen mit koncentrierter Salzsäure liefert sie als Spaltungsprodukt ebenfalls Oxynaphtochinon.

Im Gegensatz zu dem isomeren β-Naphtochinonderivat zeigt die α-Verbindung weder basische, noch saure Eigenschaften, indem sie sowohl Säureradikale aufzunehmen, als auch mit Basen zu bilden nicht be-

fähigt ist und, wie schon oben erwähnt, von verdünntem Alkali gar nicht angegriffen wird.

Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten durch Einwirkung von Oxynaphtochinon auf p-Amidodimethylanilin, deren Identität mit der aus *a*-Naphtochinon erhaltenen durch den gleichen Schmelzpunkt, ihr gleiches Verhalten gegen Alkali und koncentrierte Salzsäure nachgewiesen wurde. Doch ist bei Anwendung von Oxynaphtochinon die Verbindung nur sehr schwierig in schönem krystallinischem Zustande zu erhalten, da sie viele harzige Beimengungen enthält.

3. Einwirkung von Benzochinon.

Die Einwirkung von Benzochinon auf p-Amidodimethylanilin geht in sehr energischer Weise vor sich.

Es wurde zur alkoholischen Lösung von 5 gr. Benzochinon die doppelte Gewichtsmenge der Base, in wenig Akohol gelöst, allmählig zugegeben. Unter heftiger Reaktion schied sich sofort die neue Verbindung aus. Durch Behandeln der von dem Reaktionsprodukt abfiltrierten Mutterlauge mit Wasser wurde noch der übrige Teil des Körpers ausgefällt.

Durch Kochen mit Benzol, worin die Verbindung fast unlöslich ist, und Behandeln des nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf dem Filter gesammelten Niederschlags mit Benzol wurde das Produkt einer vorläufigen Reinigung unterworfen.

Hierauf wurde die Verbindung aus Anilin umkrystallisiert, worin sie sich beim Kochen vollständig auflöste und beim Erkalten der abfiltrierten Lösung in Gestalt graubrauner filziger Krystallmassen ausschied, die auf dem Filter mit heissem Alkohol ausgewaschen wurden.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

1) 0,1036 gr. Substanz gaben 0,064 gr. Wasser und 0,265 gr. Kohlensäure.

2) 0,097 gr. Substanz gaben 0,057 gr. Wasser und 0,2505 gr. Kohlensäure.

3) Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von „Kjeldal“ ausgeführt, die statt der volumetrischen Bestimmung deshalb gewählt wurde, weil die Substanz ihrer filzigen Beschaffenheit wegen sehr schwer in Röhrchen einzufüllen ist.

In Anwendung kamen 0,25 gr.

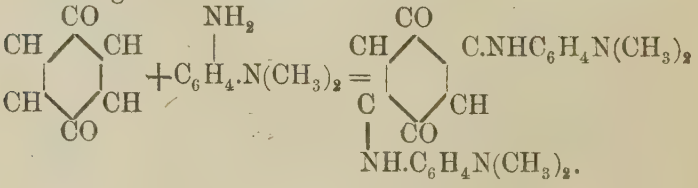
Zur Absorption des ausgeschiedenen Ammoniaks wurden 15 cbcm auf Barytlauge gestellte Schwefelsäure vorgelegt (15 cbcm Schwefelsäure entsprachen 23 cbcm Barytlauge). Verbraucht wurden zum Zurücktitrieren der überschüssigen Schwefelsäure 13,6 cbcm Barytlauge.

1 cbcm der Lauge entspricht 0,00396 gr. Stickstoff, also 9,4 cbcm = 0,037224 gr. Stickstoff.

ber. für die Formel	gef.		
$C_{22}H_{20}N_4O_2$	I.	II.	III.
C 70,21 %	69,78 %	70,43 %	—
H 6,38 %	6,9 %	6,53 %	—
N 14,89 %	—	—	14,88 %

Wie aus der Analyse hervorgeht, ist auch die Einwirkung von Benzochinon auf p-Amidodimethylanilin in ganz analoger Weise erfolgt wie bei dem Anilin, indem an Stelle von zwei Wasserstoffatomen im Chinon zwei einwertige Reste unter Bildung eines Dianilids eingetreten sind.

Den Reaktionsvorgang kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:



In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in verdünntem Alkali ist die Verbindung unlöslich. Es gelang nur, dieselbe aus Anilin umzukrystallisieren. Der Schmelzpunkt derselben liegt über 245°.

Nachdem die Einwirkung von Benzochinon und der beiden isomeren Naphtochinone auf p-Amidodimethylanilin in so glatter Weise verlaufen war, wurden noch verschiedene Versuche angestellt, um die Base mit Phenantrenchinon, Benzil und Benzoïn zu kombinieren; doch konnte weder bei Anwendung der alkoholischen, noch der essigsauren Lösung, noch der Lösung der Base in Benzol eine Reaktion mit oben genannten Körpern herbeigeführt werden, und wurde immer wieder das unveränderte Produkt zurückerhalten. Es ist dies um so bemerkenswerter, als die Base leicht mit Aldehyden, z. B. mit Bittermandelöl, Zimmtaldehyd, Salicylaldehyd leicht unter Wasserabspaltung reagiert.

Substitutionsprodukte des p-Amidodimethylanilins.

Die Darstellung nachstehender Substitutionsprodukte des p-Amidodimethylanilins geschah im Anschluss an die mit der Base angestellten Nitrationsversuche.

Da nämlich durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf dieselbe kein charakteristisches Reaktionsprodukt erhalten werden konnte, so versuchte ich auf indirektem Wege zu einem Nitroderivat zu gelangen und stellte zunächst verschiedene Säurederivate der Base dar Dieselben lieferten zwar alle durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure gut charakterisierte Verbindungen, doch war die Verseifung letzterer, wie schon in der Einleitung erwähnt, von geringem Erfolge begleitet Bei allen diesen erfolgte die Nitrierung leicht und stets traten drei Nitrogruppen ein, auch bei

bei dem Fettsäurederivat, so dass dieselben ohne Frage im Molekül des p Amidodimethylanilins eingetreten sind.

Einwirkung von Benzolsäureanhydrid.

10 gr. p-Amidodimethylanilin wurden mit 20 gr. Benzoësäureanhydrid in einem Kolben gemischt. Schon beim Mischen trat Reaktion ein, was an einer ziemlich starken Wärmeentwicklung zu erkennen war. Das Gemenge wurde hierauf längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, sodann mit viel Alkohol unter Zusatz von Thierkohle am Rückflusskühler gekocht, und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrate schied sich die Benzoylverbindung in schönen, fast farblosen Nadeln aus, die auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen wurden.

Zur vollständigen Reinigung und Entfernung der etwa noch vorhandenen Benzoësäure wurde die Verbindung nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

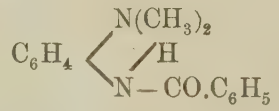
Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0,2064 gr. derselben lieferten 0,1232 gr. H_2O und 0,561 gr. Kohlensäure.

2) 0,1663 gr. Substanz lieferten 16,6 cbcm Stickstoff bei 12° C und 743 mm Luftdruck.

gef. 74,78 % C; 6,69 % H; 11,59 % N

ber. für die Formel



75 % C; 6,66 % H; 11,66 % N.

In heissem Alkohol ist das Benzoylderivat leicht löslich; unlöslich im Wasser. Es schmilzt konstant bei 221 °.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch auf die Benzoylverbindung ein.

5 gr. derselben wurden in koncentrierte Salpetersäure eingetragen, und das entstandene Nitroprodukt mit Wasser ausgefällt. Dasselbe wurde durch Auflösen in heissem Alkohol und Zusatz von Wasser zur erkalteten Lösung umkrystallisiert, woraus es sich in schönen glänzenden, durchsichtigen Blättchen ausschied. Zum zweiten Mal wurde der Körper aus sehr wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, woraus man ihn in vollständig farblosen Krystallen erhält.

Das Ergebnis der Analyse der trocknen Verbindung war folgendes:

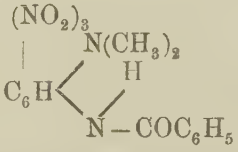
1) 0,1776 gr. Substanz gaben 0,053 gr. Wasser und 0,3158 gr. Kohlensäure.

2) 0,13 gr. Substanz gaben 20,9 cbcm Stickstoff bei 6,7 C und 744 mm Luftdruck.

ber. für die Formel $C_{15}H_{13}N_5O_7$	gef. I	II.
C. 48 %	48,49 %	—
H. 3,48 %	3,33 %	—
N. 18,66 %	—	19,08 %

In Alkohol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, in Wasser fast unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 187°.

Wie man aus der Analyse schliessen kann, ist durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Benzoylderivat eine Trinitroverbindung entstanden, für die man die Formel



aufstellen könnte. Jedoch wäre es auch leicht möglich, dass die Nitration sowohl im Molekül des p Amidodi-

methylanilins, als auch in dem Benzoylrest erfolgt wäre. Es müsste dann bei der Spaltung vorliegender Verbindung neben dem freien Nitroprodukte der Base noch eine Nitrobenzoësäure entstehen.

Alle mit dem Nitroderivate angestellten Spaltungsversuche führten aber leider zu keinem Resultate; es konnte weder durch Behandeln des Körpers mit Alkalien, noch durch Einwirkung von Säuren auf denselben eine glatt verlaufende Verseifung herbeigeführt werden.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid.

Gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrit und p-Amidodimethylanilin wurden in einem grossem Proberohr mit einander vermischt und so lange im Wasserbade erhitzt, bis keine Wasserentwicklung mehr auftrat. Zur Entfernung der nicht mit in Reaktion getretenen überschüssigen Base wurde die schmutzig grüne Schmelze mit heissem Alkohol, worin das entstandene Substitutionsprodukt unlöslich ist, behandelt und noch auf dem Filter mit heissem Alkohol gut ausgewaschen.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig und Behandeln des auf dem Filter gesammelten Niederschlages mit absolutem Alkohol wurde die Verbindung in glänzenden, goldgelben Nadeln erhalten, welche, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferten:

1) 0,1683 gr. Substanz gaben 0,086 cbcm gr. Wasser und 0,4472 gr. Kohlensäure.

2) 0,2536 gr. Substanz gaben 23,8 cbcm Stickstoff bei 15,5° C und 728 mm Luftdruck.

gef. 72,47 % C, 5,22 % H, 10,48 % N.

ber. für die Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_4N(CH_3)_2$$

72,18 % C; 5,26 % H; 10,53 % N.

Die Verbindung kann demnach als eine Phtalimidverbindung betrachtet werden, die durch Austritt von einem Sauerstoffatom im Säureanhydrit mit den beiden Wasserstoffatomen der unveränderten Amidogruppe des p Amidodimethylanilins als Wasser entstanden ist.

In Alkohol und Wasser ist der Körper unlöslich. Heisser Eisessig, sowie siedendes Benzol lösen ihn auf und scheiden ihn beim Erkalten wieder in kleinen glänzenden Krystallen aus Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 245 °.

Koncentrierte Salpetersäure wirkt ebenso heftig auf das Phtalsäurederivat ein, wie auf die Benzoylverbindung. Es wurden 5 gr. der Verbindung in kleinen Portionen unter guter Kühlung und Umrühren allmählich zu 25 gr. rauchender Salpetersäure zugegeben, und wurde die Lösung einige Zeit der Ruhe überlassen. Hierauf wurde das Nitroderivat durch Eintragen in kaltes Wasser ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Der nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedene krystallinische Niederschlag wurde mit Alkohol behandelt und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbindung lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlenwerte:

1) 0,234 gr. Substanz gaben 0,058 5 gr. Wasser und 0,4092 gr. Kohlensäure.

2) 0,2411 gr. Substanz gaben 37,4 cbcm Stickstoff bei 16 ° C und 741 mm Luftdruck.

gef. 47,69 % C; 2,78 % H; 17,62 % N

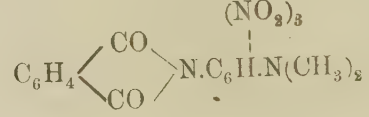
ber. für die Formel $C_{16}H_{11}N_5O_8$

47,88 % C; 2,74 % H; 17,45 % N.

In Wasser ist die Verbindung vollständig unlöslich, und sehr schwer löslich in Alkohol. Heisser Eisessig löst den Körper leicht auf und scheidet ihn

beim Erkalten in Gestalt glänzender, goldgelber Nadeln aus, die bei 168 ° schmelzen.

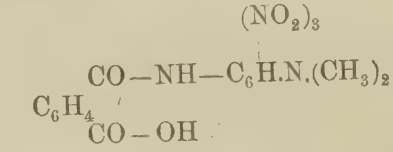
Wie aus der Analyse hervorgeht, ist die Verbindung als ein Trinitroderivat anzusehen, dem man die Formel



beigeben kann.

Wenn auch eine Abspaltung des Phtalsäurerestes nicht herbeigeführt werden konnte, so wird doch die Annahme obiger Formel durch spätere Betrachtungen festgestellt werden.

Durch Behandeln der Nitroverbindung mit Natronlauge wurde dieselbe, wie man erwarten durfte, in eine Aminsäure von der Formel



übergeführt.

2 gr. des Nitroderivates wurden mit verdünntem Alkali gekocht, wodurch die Verbindung eine Zersetzung erlitt. Sie löste sich mit roter Farbe in der alkalischen Flüssigkeit auf. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur erkalteten Lösung wurde ein gelber krystallinischer Körper abgeschieden, der mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisiert wurde. Die so gereinigte und über Schwefelsäure getrocknete Verbindung schmilzt von 156 bis 158 °. Das Resultat einer Kohlen und Wasserstoffbestimmung war folgendes:

0,1656 gr. Substanz gaben 0,0528 gr. Wasser und 0,2804 gr. Kohlensäure.

gef. 46,16 % C und 3,5 % H
ber. für die Formel $C_{16}H_{13}N_5O_9$:
45,82 % C und 3,1 % H.

Es ist also die Erwartung, das Imid durch Behandeln mit Alkali in eine Aminsäure überführen zu können, bestätigt worden. Dieselbe ist eine schwache Säure und löst sich in Alkali und Barytwasser unter Bildung von Salzen auf. Durch überschüssiges siedendes Wassers wird sie in Lösung gebracht und beim Erkalten in Form kleiner gelber Nadeln ausgeschieden. Alkohol, Eisessig und Benzol lösen die Aminsäure sehr leicht auf.

Aether der Aminsäure.

Zur Gewinnung des Aethyläthers der Aminsäure wurde dieselbe in Alkohol gelöst, und so lange Salzsäure in die alkoholische Lösung eingeleitet, bis die Flüssigkeit gesättigt war. Schon beim Einleiten der Säure konnte man eine Abscheidung wahrnehmen. Der Aether wurde sodann nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols mit Wasser in Form schöner orangeroter Krystalle ausgefällt, die aus 50 % Alkohol umkrystallisiert wurden.

Das Resultat einer Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung war folgendes:

0,225 gr. Substanz lieferten 31,5 cbcm Stickstoff bei 20 ° C und 748 mm Luftdruck.

gef. 15,76 % N; ber. für die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NH.C_6H_3.(NO_2)_3\\ CO-O.C_2H_5\end{cases}$$: 15,66 %

In Alkohol ist der Aminsäureäthyläther sehr leicht löslich, in Wasser vollständig unlöslich. Der Schmelzpunkt der aus 50% Alkohol zweimal umkrystallisierten Verbindung liegt bei 110 - 112°.

Einwirkung von Bernsteinsäure auf *p*-Amidodimethylanilin.

Zur Darstellung des Bernsteinsäurederivates des *p*-Amidodimethylanilins wurden 8 gr. Bernsteinsäure mit 5 gr. der Base gemischt, im Oelbade bis zu 200° erhitzt und längere Zeit bei derselben Schmelztemperatur erhalten. Die geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten mit heissem Wasser behandelt und durch Kochen mit Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in Lösung gebracht. Aus der siedend heiss filtrierten Lösung schied sich die Succinverbindung in glänzenden, schwach blau gefärbten Nadeln aus. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Körper in Gestalt weisser, glasiger Nadeln erhalten.

Das Ergebnis der Analyse war folgendes:

1) 0,2531 gr. Substanz lieferten 0,1528 gr. Wasser und 0,6124 gr. Kohlensäure.

2) Die Stickstoffbestimmung wurde nach „Kjeldal“ ausgeführt.

In Anwendung kamen 0,5 gr. Zur Absorption des Ammoniaks wurden vorgelegt 15 cbcm. auf Barytlauge gestellte Schwefelsäure, und zum Zurücktitrieren der überschüssigen Säure wurden verbraucht 6,8 cbcm. Lauge. Es kamen also in Anwendung 16,2 cbcm. Baryt.

gef. 65,98 % C; 6,71 % H; 12,87 % N

ber. 66,05 % C; 6,42 % H; 12,84 % N

für die Formel $C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_6H_4.N(CH_3)_2$

Die Einwirkung von Bernsteinsäure auf p-Amidodimethylanilin ist in derselben Weise erfolgt, wie die der Phtalsäure, indem unter Abscheidung von Wasser eben-

falls eine Imidverbindung entstanden ist. Dieselbe ist in Wasser unlöslich. Von siedendem Alkohol und Benzol wird sie in Lösung gebracht und beim Erkalten wieder krystallinisch ausgeschieden. Sie schmilzt konstant bei 222°.

Die Einwirkung von koncentrierter Salpetersäure auf das Bernsteinsäurederivat erfolgt ebenso leicht und in ganz analoger Weise wie bei der Phtalyl- und Benzoylverbindung.

Das mit Wasser ausgefällte Nitroprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert, in dem es sich beim Kochen klar auflöste und beim Erkalten der Lösung in glänzenden, goldgelben Nadeln ausschied, die auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen wurden.

Das Resultat der Analyse der nochmals umkrystallisierten und über Schwefelsäure getrockneten Verbindung war folgendes:

1) 0,148 gr. Substanz gaben 0,042 gr. Wasser und 0,2235 gr. Kohlensäure.

2) 0,1552 gr. Substanz gaben 27,53 cbcm. Stickstoff bei 17 ° C und 742 mm Luftdruck.

ber. für die Formel:	gef.	
$C_{12}. H_{11}. N_5. O_8$	I	II
C 40,8 %	41,18 %	—
H 3,12 %	3,15 %	—
N 19,83 %	—	20,1 %

In siedendem Benzol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, von Alkohol und Wasser dagegen wird sie nicht in Lösung gebracht.

Wie auch hier aus der Analyse ersichtlich ist, ist bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das vorliegende Säurederivat ebenfalls eine Trinitroverbindung entstanden.

Zur Abspaltung des Bernsteinsäurerestes wurden ebenfalls zahlreiche Versuche angestellt, von denen jedoch nur einer zu einem einigermassen genügenden Resultate führte.

Eine Probe der Verbindung wurde mit Eisessig und Salzsäure gekocht, bis alles in Lösung gegangen war, und die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Nachdem die überschüssige Säure mit Alkali abgestumpft war, schied sich ein Niederschlag aus, der auf dem Filter gesammelt wurde. Die Mutterlauge hiervon wurde mit Aether ausgezogen. Der Rückstand, der durch Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb, wurde in Alkohol gelöst, und die Lösung filtriert. Auf Zusatz von Wasser schieden sich aus der alkoholischen Lösung purpurrote Nadeln aus, die sich in Alkali mit roter Farbe leicht auflösten und deren Schmelzpunkt bei 160 ° lag.

Da die Verseifung des Succinderivates äusserst schwierig und die Ausbeute an Spaltungsprodukt eine sehr unbedeutende ist, so musste auf eine Analyse des Körpers verzichtet werden.

Doch kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die bei der Spaltung entstandene rote Verbindung das Trinitroderivat des *p*-Amidodimethylanilins ist, dem die Formel $C_6H(NO_2)_3.NH_2.N(CH_3)_2$ zukommt.

Dass eine Nitrogruppe im Bernsteinsäurerest eingetreten wäre, lässt sich wohl nicht gut annehmen, da bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die der Fettreihe angehörenden Verbindungen keine Nitroprodukte zu entstehen pflegen. Interessant ist die Alkalilöslichkeit des Verseifungsproduktes und gerade diese hat mich zu vielen, allerdings vergeblichen Versuchen veranlasst.

Bei der Nitration der beiden anderen Säurederivate des *p*-Amidodimethylanilins sind ebenfalls Trinitroverbindungen erhalten worden, und ist man auch hier berechtigt anzunehmen, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf die Phatlyl- und Benzoylverbindung die drei Nitrogruppen nur im Molekül des *p*-Amidodimethylanilins eingetreten sind.

Schlussbetrachtung.

Die Resultate meiner mit dem *p*-Amidodimethylanilin angestellten Versuche sind kurz folgende:

Mit salpetriger Säure behandelt liefert die Base Diazoverbindungen, welche durch Einwirkung von Alkalisulfiten leicht in diazosulfonsaure Salze verwandelt werden können.

Mit Benzoësäure, Phtalsäure und Bernsteinsäure reagiert das *p*-Amidodimethylanilin ebenfalls sehr leicht unter Bildung gut charaktrisierter Substitutionsprodukte, welche beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Nitroderivate übergehen.

Ferner tritt die Base mit Benzochinon und den beiden insomeren Naphtochinonen in Reaktion, und zerfallen die beiden Naphtochinonderivate durch Kochen mit Salzsäure leicht in Oxynaphtochinon.

Die Reaktion, welche bei der Darstellung vorstehender Verbindungen auftritt, verläuft in derselben Weise, wie bei dem Anilin, es hat sich mithin volle Analogie mit demselben herausgestellt. Als eigentümlich ist nur das Verhalten der Substitutionsprodukte zu rauchender Salpetersäure zu bezeichnen, welche alle je 3 Nitrogruppen im Molekül des *p*-Amidodimethylanilins aufnehmen.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Direktor desselben, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Th. Zincke,

sowie Herrn Privatdocent

Dr. W. Roser

für ihre freundliche Unterstützung und reges Interesse an derselben, meinen wärmsten Dank auszusprechen.